

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平1-162823

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月27日

D 01 F 6/92

3 0 1

M-6791-4L

3 0 4

J-6791-4L

3 0 8

G-6791-4L

// B 68 G 1/00

6864-3B

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 難燃性を有する遠赤外線放射ポリエステル繊維

⑮ 特 願 昭62-321024

⑯ 出 願 昭62(1987)12月17日

⑰ 発 明 者 佐 藤 菊 智 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内

⑱ 発 明 者 竹 内 信 亮 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

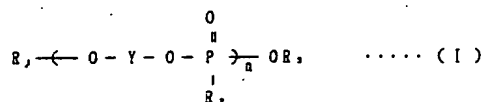
明 細 書

1. 発明の名称

難燃性を有する遠赤外線放射ポリエステル繊維

2. 特許請求の範囲

1) 少なくとも波長2~25 μ mの波長域にわたる放射率としての全放射率が300℃で0.4以上で、粒子径が5 μ m以下である酸化物セラミックの微粒子および一般式



(ただし、式中、Yはフェニル基、ビスフェノールアルキレン基またはビスフェノールスルホン基を、

R₁は水素原子、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(-OR_2)$ 、または $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}-\overset{\underset{H}{\mid}}{O}-\overset{\underset{OR_2}{\mid}}{O}$ を、

R₂はフェニル基、フェノキシ基またはアルキルフェノキシ基を、R₃はフェニル基、アルキルフェニル基またはアルコキシフェニル基を、nは1~20の整数を示す)で示される有機リン化合物を含有する難燃性を有する遠赤外線放射ポリエステル繊維

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、難燃性を有し、遠赤外線を放射するポリエステル繊維に関する。さらに詳細には、難燃剤として有機リン系化合物を含有し併せて遠赤外線を効率よく放射する酸化物セラミック粉末を含有する難燃性と遠赤外線放射性能を兼ね備えた新規なポリエステル繊維に関する。

<従来の技術>

ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル繊維はすぐれた性能を有しており衣料分野、インテリア分野、寝装分野などに幅広く使用されている。

特に近年、ポリエステル繊維のふとん綿、詰め綿、毛布、カーペットなどの用途での伸びは著しい。

このような用途への拡大に伴って更に特殊な機能性をもたせた素材の要求が高まっている。

特に安全面および健康、省エネルギー面での要求として難燃性と保温や温灸効果が求められてき

ている。ポリエステル繊維に難燃性を与える方法としてはハロゲン系、ハロゲン系と酸化アンチモンの複合剤、有機リン化合物などが挙げられるが、このうち特開昭59-202240号公報で提案されている有機リン化合物は熱安定性にすぐれ、ブリードアウトしにくく、しかも難燃性が高く、ポリエステル系重合体との相溶性にすぐれていることから、添加型の難燃剤として望ましい。

さらに遠赤外線を放射する酸化物セラミックの微粒子を併用添加することによって、上記の難燃性と保温性とを兼ね備えた新規のポリエステル繊維を得ることが可能であると考えられる。

しかしこのような2つの性能を有するポリエステル繊維は未だ実用化していない。

遠赤外線を用いて物体を加熱する場合の特徴としては、放射特性が極めて強く、被加熱物体は直接加熱され、中間に空気層があっても障害されず被加熱物体の表面と内部との熱伝達時間差が少なく、全体がほとんど同時に加熱されること、および有機高分子化合物に対する加熱効果が高く、人

製品は未だ実用化されていない。また、有機化合物の赤外線吸収剤も同様合成繊維製品において実用化されていない。

遠赤外線放射合成繊維をつくるために繊維へセラミックスを付与する方法としては、コーティングをする方法があるが、繊維の風合を損なったり摩損などによる脱落があり、耐久性に乏しく、実用性がない。一方、有機化合物の赤外線吸収剤を配合して遠赤外線放射合成繊維とする方法が考えられるが、赤外線の吸収波長帯域が狭い、耐熱、耐薬品性が低い、非常に高価であるなどのために実用化に至っていない。

本発明者等は、こうした欠点を改善すべく、鋭意研究の結果、合成繊維中の遠赤外線放射材料に耐久性があり、該材料が合成繊維中で高濃度でしかも高い分散状態で存在し、したがって耐久性の優れた難燃性と遠赤外線放射性を兼ね備えたポリエステル系繊維である本発明に到達したものであ

体に対する暖房感覚がやわらかであることが挙げられる。このような特徴を利用して、加熱、乾燥用としての産業用のほか、民生用としての暖房器具に加えて遠赤外線サウナや温灸器として医療および保健面などの用途が開発されている。

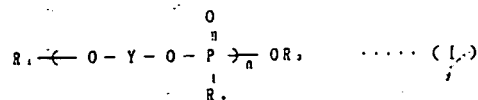
遠赤外線放射源用の材料としては、有機化合物の赤外線吸収剤も知られているが、セラミックスが最もすぐれているものの一つに挙げられている。実際、耐熱性、遠赤外線吸収特性と整合のとれた放射特性をもつセラミックスは今日遠赤外線ヒーターや遠赤外線染料として盛産されている。一方、有機化合物の赤外線吸収剤もその用途に使用されている。

<発明が解決しようとする問題点>

ポリエステルの難燃化方法として有機リン系の添加型の技術が確立されており、もう一方の遠赤外線を効率よく放射する物質としては酸化物セラミックが最も安定でありしかも放射率が高い。

このようなセラミックを用いた無機繊維製品が織物や不織布として開発されているが、合成繊維

本発明は、少くとも波長2~25 μ mの波長域にわたる積分値としての全放射率が500℃で0.4以上であり、粒子径が5 μ m以下である酸化物セラミックの微粒子および一般式



(ただし、式中、Yはフェニル基、ビスフェノールアルキレン基またはビスフェノールスルホン基を、

R₁は水素原子、 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(-OR_2)$ 、または $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P} \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \end{smallmatrix} OR_2$ を、

R₂はフェニル基、フェノキシ基またはアルキルフェノキシ基を、R₃はフェニル基、アルキルフェニル基またはアルコキシフェニル基を、nは1~20の整数を示す)で示される有機リン化合物を含有する難燃性を有する遠赤外線放射ポリエステル繊維にあり、かかる繊維は溶融状態にある紡糸直前のポリエステル系重合体中に酸化物セラミックと有機リン化合物とを混合した添加組成物を添加して直ちに混練分散を行なったのち紡糸延伸を行なっ

て繊維化することによって得られる。

本発明におけるポリエステル系重合体とは通常のポリエステルを意味し特に限定されないが、ポリニチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが好ましく、そのほかジカルボン酸の成分の一部をアジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸で置き換えても、また、脂肪族グリコールの一部をジエチレングリコール、プロピレングリコールなどに置き換えてもよい。ポリエステル系重合体にはさらに安定剤、染料や顔料などの着色剤など通常のポリエステル繊維に適用される改質剤や機能性付与剤を含んでいてもよい。

本発明で使用する酸化物セラミックとしては、波長2〜25 μ mの波長域にわたる透過率として全放射率が0.4以上、好ましくは、0.8以上、さらに好ましくは0.85以上である遠赤外線ヒーター用のセラミック粉末であればよい。その例としては粘土に酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズなどをはじめとする金属酸化物を添加して焼結させ

方法、マスターベレット化したのちベースポリマーと混練する方法、酸化物セラミックを予じめポリマー溶融或いはポリマーと相溶性のある分散媒や可塑剤などと混合してスラリー状となした添加組成物を押出機への供給ベレットに加えるか又は紡糸直前の液状ポリマー流中に加えて、静的或いは動的混練分散を行なうなどの方法が挙げられる。配合後は公知の方法、例えば溶融紡糸法によって繊維化される。

特に酸化物セラミックは硬度が一般に高く、しかも比重が高いという特徴を有しており、ポリエステル系重合体の重合工程で添加する場合工程内への沈積や弁やギヤポンプなどの摩損やフィルターの目詰りなどの問題が発生し易い。

またマスターベレット化や押出機での混練においても混練設備の摩損の問題が生じて好ましくない。

最も好ましい手段としては、紡糸直前の溶融状態にあるポリエステル系重合体中にポリエステル系重合体と相溶性の高い分散媒を用いて酸化物セ

タものがあり、具体的にはZrO₂-SiO₂系セラミックス、Al₂O₃-SiO₂系セラミックス、TiO₂-Cr₂O₃系セラミックス、Al₂O₃-(Si,Ti)C系セラミックス、(Al,Fe,B,Cr)₂O₃-SiO₂-(アルカリ金属、アルカリ土類金属)酸化物系セラミックスが挙げられる。市販品の例としては、コージライト、ホトンセラミックス社製の#101や#102セラミックパウダーなどの他、ジルコンやベタライトなどが挙げられる。

これらの酸化物セラミックを微粉砕して粒径を5 μ m以下好ましくは1 μ m以下にして使用するのが望ましい。

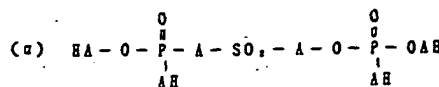
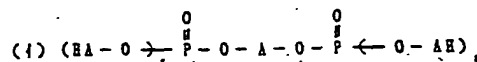
酸化物セラミックを繊維形成性ポリマー中に配合、分散し、次いで常法によって繊維化する、いわゆる練り込み方法によって製造したものが望ましい。この方法によって、耐久性のある良好な遠赤外線放射特性を有する合成繊維が容易にしかも安価製造される。

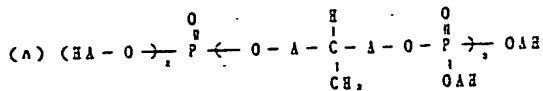
練り込み方法としては、酸化物セラミックを合成繊維を形成するポリマーの重合工程で加える

ラミックを液状の添加組成物の状態となしたものを添加して直ちに静的混合器によって混練分散したのち紡糸して繊維化する方法である。

酸化物セラミックを液状の添加組成物とするための分散媒としては特開昭59-202240号で提案され、さらにまた特開昭59-59916号で提案されている難燃性を有するポリエステル用の難燃剤の成分である有機リン化合物が好ましい。

上記有機リン酸エステルとしては、2-エチルヘキシルジフェニルホスフエート、トリフェニルホスフエート、トリスノニルフェニルホスファイトおよび有機ポリリン酸エステル等が挙げられるが、ポリエステルの紡糸する際に揮散して雰囲気汚染しない点をも含めて、次の一般式で示されるは、





(ただし、Aはフェニレン基を示し、HAはフェニル基を示す)。

などが挙げられる。これらの有機ポリリン酸エステルは、ポリエステルに難燃性も付与するので、その点からも好ましい。

この有機リン化合物は難燃剤であると同時に酸化物セラミックの微粒子のポリエステル系重合体への配合のための分散媒としても有効である。さらに硬度の高い酸化物セラミックをサブミクロンオーダーの微粒子に粉砕する場合に、二次凝集を抑制して効率よく行なうためには湿式粉砕の方が乾式粉砕よりも有利であり、本発明に用いる有機リン化合物がそのまま用いられることを見出した。

得られた酸化物セラミックの微粒子と該有機リン化合物との混合物を添加組成物として紡糸直前の溶融ポリエステルに定量的に添加して、直ちに

たり繊維物性が劣ってくる。

<実施例>

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

実施例1

ホトンセラミックパウダー#101の200メッシュパス品の粗粒子を予じめ乾式粉砕して300メッシュパス程度となしたのち110℃で乾燥して水分を除き、その50重量部と有機リン化合物[リン化合物の説明の際に(イ)で示した化合物で、Aがフェニル基であるリン化合物]50重量部とを粗混合したのち湿式ボールミル中でジルコニアボールを用いて40～50℃にコントロールしつつ8時間粉砕して、平均粒子径0.4μm、最大粒子径5μmの酸化物セラミックを含有する粘稠な添加組成物を調整した。この添加組成物の粘度は25℃で300ポイズを示しニュートンフロー特性を有していた。

この添加組成物を極限粘度[η]0.635、温度285℃での溶融ポリエチレンテレフタレートに対して10重量%添加して直ちに静的混合器で混合分散して

混合分散したのち紡糸を行なって公知の方法でポリエステル繊維を得る方法である。

ポリエステル系重合体中に含有させる酸化物セラミックの量は任意に決定されるが、繊維製品としての用途および遠赤外線放射効果の必要の程度によって決定するのが望ましい。

ポリエステル繊維中の酸化物セラミックの含有量が1重量%以下では遠赤外線放射効果は僅かであるが1重量%を超えると温感効果は認められる。

含有量が多くなると遠赤外線放射効果は増加するが30重量%を超えると繊維化が困難になったり、繊維物性が劣ってくるのでより好ましい含有量は2～20重量%である。

また、難燃性を十分に発揮させるにはポリエステル系重合体中に該有機リン化合物を2～20重量%、より好ましくは3～10重量%添加するのが望ましい。

有機リン化合物の含有量が2%以下では難燃性が低く、20重量%を超えると繊維化が困難になっ

公知の方法によって紡糸延伸して繊維6デニール、繊維長64mの中空ふとん綿用ポリエステル繊維を得た。

実施例2～3

実施例1で用いた該添加組成物のポリエチレンテレフタレートに対する添加量を変更した他は実施例1と同様に行なった。

得られたポリエステル繊維の評価方法は、

(1)ポリエステル系重合体の極限粘度[η]は、フェノールと四塩化エタンとの等量混合物を溶媒として温度30℃で測定した溶液粘度から換算して求めた値である。

(2)ポリエステル繊維中の酸化物セラミックの含有量は繊維を燃焼灰化して灰分を求め、さらにこの灰分を熱濃硫酸によって処理したのちモリブデン酸アンモンを用いてリンモリブデンブルー出色法によって灰分中のリン分を定量してP₂O₅に換算して灰分より差引いて求めた。

(3)繊維中の有機リン系難燃剤の量は繊維を硝酸と硫酸の混酸によって完全酸化したのちモリブ

デン酸アンモンを用いてリンモリブデンブルー比色法によってリン分を定量して求めた。

(4)難燃性の評価は、ふとん綿の防炎性試験法によって45°メセナミンバスケット法で最大炭化長と平均炭化長を求めた。

(5)遠赤外線放射効果の評価方法として防炎性能を満足する実施例のポリエステル繊維を用いて掛ふとんを5枚作成して5人の人によって使用テストを行なって評価した。

(6)比較例としては、酸化物セラミックおよび難燃剤を含まない繊維6デニール、繊維長64mmの中空ふとん綿を用いた。

その結果を第1表に示す。

(以下余白)

表 1

項目	ポリエステル繊維に酸化物を添加した繊維	繊維物性		防炎性		ふとん綿の保溫性	
		強度	伸度	炭化長	炭化率	炭化長	炭化率
実施例1	10	6.27	3.42	43.8	4.95	95	58
実施例2	5	6.20	3.66	44.1	5.22	120	115
実施例3	15	6.22	3.31	40.6	5.57	96	80
比較例	0	6.61	3.03	45.7	6.02	00	00

◎ 非常に良い
○ 良い
× 不良

< 発明の効果 >

第1表にみられるように、本発明の繊維は大きな繊維物性の低下はなく防炎性と遠赤外線放射による保温効果を有する。そのため、布団、寝ぐらみ、キルティング等の詰綿、カーペット、カーテンのための織物等の用途に適する。

出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁理士 本多 堅

手続補正書(自発)

昭和63年 4月25日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

特願昭62-321024号

2. 発明の名称

難燃性を有する遠赤外線放射ポリエステル繊維

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

倉敷市酒津1621番地

(108)株式会社 クラレ

代表取締役 中村 尚夫

4. 代理人

倉敷市酒津2045の1

株式会社 クラレ 内

電話 倉敷0864(25)9325(直通)

(6747)弁理士 本多 堅

(東京連絡先)

株式会社クラレ特許部

電話 東京03(277)3182

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



特許庁
63.4.27
162823

6. 修正の内容

- (1) 明細書第7頁第18行の「その例としては結」を「その例としては、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Cu_2O 、 FeO 、 Y_2O_3 、 V_2O_5 、及び Fe_2O_3 などの金属酸化物や結」に訂正する。
- (2) 明細書第7頁最下行の「焼結」を「焼結」に訂正する。
- (3) 明細書第8頁第10行の「粒徑」を「粒徑」に訂正する。